

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 18/48, 18/50, 18/08 A61L 15/26, 15/60, 15/42 A61L 25/00, C08J 9/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07935 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02686 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1993 (01.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 33 289.3 2. Oktober 1992 (02.10.92) DE P 43 08 347.1 17. März 1993 (17.03.93) DE P 43 08 445.1 17. März 1993 (17.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KENNDOFF, Jochen [DE/DE]; August-Schlicka-Weg 5, D-21149 Hamburg (DE). LENUCK, Vadim [DE/DE]; An der Lohbek 4b, D-22529 Hamburg (DE). SACHAU, Günther [DE/DE]; Lessingstrasse 21, D-25451 Quickborn (DE). | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: HYDROPHILIC POLYURETHANE GEL FOAMS, PARTICULARLY FOR TREATING DEEP WOUNDS, WOUND DRESSING BASED ON HYDROPHILIC POLYURETHANE GEL FOAMS AND METHOD OF MANUFACTURE (54) Bezeichnung: HYDROPHILE POLYURETHANGELSCHÄUME, INSBESONDERE ZUR BEHANDLUNG VON TIEFEN WUNDEN, WUNDVERBÄNDE AUF BASIS HYDROPHILER POLYURETHANGESCHÄUME UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG (57) Abstract Hydrophilic polyurethane gel foams can be obtained from polyurethane gel as defined in the description, a water-absorbent material and a non-aqueous foaming agent and can be used in medicine, particularly in dressing deep wounds and wound cavities. Wound dressings can be obtained with a polyurethane foil as carrier and a polyurethane gel foam made from a polyurethane gel as defined in the description, a water-absorbent material and a non-aqueous foaming agent. (57) Zusammenfassung Hydrophile Polyurethangelschäume sind erhältlich aus einem in der Beschreibung definierten Polyurethangel, einem Wasser absorbierenden Material und einem nichtwässrigen Schäumungsmittel und können in der Medizin verwendet werden, insbesondere zur Versorgung von tiefen Wunden und Wundhöhlen. Wundverbände sind mit einer Polyurethanfolie als Träger und einem Polyurethangelschaum aus einem in der Beschreibung definierten Polyurethangel, einem Wasser absorbierenden Material und einem nichtwässrigen Schäumungsmittel erhältlich. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GA | Gabon | NE | Niger |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IE | Irland | PT | Portugal |
| BY | Belarus | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slowakische Republik |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CN | China | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LV | Lettland | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | MC | Monaco | UA | Ukraine |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Beschreibung

Hydrophile Polyurethangelschäume, insbesondere zur Behandlung von tiefen Wunden, Wundverbände auf Basis hydrophiler Polyurethangelschäume und Verfahren zur Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethangelschäume, insbesondere solche für medizinische Anwendungen sowie Verfahren für ihre Herstellung.

Die vorliegenden Erfindung betrifft weiterhin wässrige Flüssigkeiten absorbierende und bindende Polyurethangelschäume für medizinische Anwendungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch auf Trägermaterialien aufgebrachte, wässrige Flüssigkeiten absorbierende und bindende Polyurethangelschäume für medizinische Anwendungen, z.B. Wundverbände wie Wundpflaster und Heftpflaster sowie Verfahren für ihre Herstellung.

Die z.B. wässrige Flüssigkeiten absorbierenden und bindenden Polyurethangelschäume werden in der Folge auch als "Hydrogelschäume" oder "hydroaktive Gelschäume" bezeichnet. Statt "Polyurethangelschäume"

können auch die Begriffe "Polyurethanschäume" oder "Gelschäume" und "Schäume" verwendet werden.

Hydrogele sind makromolekulare, natürliche oder synthetische Stoffe, die aufgrund eines hohen Gehaltes an hydrophilen Gruppen in der Lage sind, Wasser absorbtiv zu binden. Die Wasseraufnahmekapazität vieler Hydrogele beträgt das Mehrfache des Eigengewichtes der wasserfreien Substanz.

Hydrogele werden in vielfältiger Form in der Medizin eingesetzt. Besonders geeignet sind sie für die Wundversorgung. Sie können Wunden vor der Austrocknung schützen, Wundsekret aufsaugen, als Matrix für Wirkstoffe aller Art dienen und auch als Basis für die Besiedelung mit autologen oder heterologen Hautzellen dienen.

Hydrogele können unter anderem in Form von Schäumen verwendet werden. Schäume zur Versorgung von Hautwunden oder chirurgischen Wunden sind an sich bekannt. Hauptsächlich finden dabei Polyurethanschäume oder Kollagenschäume Verwendung.

Die Hydrogele des Standes der Technik haben jedoch verschiedene Nachteile:

Aufgrund ihrer Hydrophilie sind die meisten in Frage kommenden Stoffe wasserlöslich. Dies ist meist unerwünscht, weil derartige Produkte nicht formstabil sind. Außerdem lösen sich derartige Produkte in unerwünschter Weise am Einsatzort auf und stehen dann für den vorgesehenen Zweck nicht mehr zur Verfügung.

Andere Produkte zeichnen sich durch starke Polymervernetzung aus. Dadurch werden zwar manche der

Nachteile der genannten Stoffklasse vermieden; die Quellbarkeit dieser Stoffe ist jedoch weitgehend eingeschränkt oder verloren.

Auch selbstklebende Gelschäume sind an sich bekannt. Diese lassen sich zwar im allgemeinen recht gut auf der Haut fixieren, haben aber meistens den Nachteil, daß ihre Wasseraufnahmekapazität stark eingeschränkt sind.

Weiterhin sind hydrophile Schäume aus Polyurethangelen bekannt. Die PCT-Anmeldung WO-88/01878 beschreibt selbstklebende Polyurethanschäume bzw. Polyurethanschaumgele, welche unter anderem einpolymerisierte Methacrylate enthalten können. Die Herstellung dieser Schaumgele erfolgt jedoch durch Zusatz von Wasser.

Polyurethanegele auf der Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen werden auch in EP-B-0 057 839 beschrieben. Selbsthaftende Flächengebilde aus Polyurethangelen sind aus EP-B-0 147 588 bekannt. Die in diesen beiden letztgenannten Schriften offenbarten Polyurethanegele sind ungeschäumt. Die selbstklebenden Gele haben Isocyanatkennzahlen von 15 bis 70 (EP 147 588).

Hieraus geht hervor, daß die OH-Funktionalität stets im deutlichen Überschuß vorliegt.

In der EP-B-57839, die keine selbsthaftenden medizinischen Heftpflaster, sondern wirkstoffhaltige Gelmassen oder Abform- oder Eingießmassen zum Gegenstand hat, wurde das Schäumen solcher Massen mit Luft bereits erwähnt.

Die Patentanmeldung EP 0 453 286 beschreibt superabsorbierende Schaumkompositionen. Das Schäumen wird hier durch die Anwesenheit von Wasser, gegebenenfalls durch zusätzliche niedrig siedende organische Lösungsmittel erreicht.

EP 0 196 364 beschreibt hydrophile Polyurethanschäume, die mit wasserabsorbierenden Polymeren auf Basis eines Copolymers der Acrylsäure und Kaliumacetat gefüllt sein können und für medizinische Zwecke gedacht sind. Das Polyurethan wird auf Basis von MDI hergestellt. Der eingesetzte Polyether hat eine Mindestfunktionalität von 2 Hydroxylgruppen, bevorzugt jedoch 2 bis 3 Hydroxylgruppen. Das Verhältnis NCO/OH ist stöchiometrisch. Damit ist eine Variation der Eigenschaften nur sehr begrenzt möglich. Außerdem handelt es sich nicht um ein gelförmiges Polyurethan. Geschäumt kann mit Druckluft oder mit anderen, nicht mit dem Isocyanat reagierenden Gasen oder mit Hilfe von niedrig siedenden Lösungsmitteln werden. Die Mischung von Absorber mit Polyetherpolyol erfolgt etwa im Verhältnis 3 : 1. Der Schaum hat klebende Eigenschaften, die durch aluminisiertes Vlies gänzlich unterdrückt werden müssen, um zur Wundbehandlung eingesetzt werden zu können.

Es war nun Aufgabe der Erfindung, Hydrogelschäume zu entwickeln, die gegenüber dem Stand der Technik weniger Absorber enthalten, eine zusätzliche Entklebungsschicht grundsätzlich nicht benötigen sowie eine höhere Eigenschaftsflexibilität bezüglich des Kleb- und Saugverhaltens besitzen. Zudem soll auch das Streichen von extrem dünnen Schaumschichten möglich sein. Dabei sollen die Gelschäume einerseits auf der Haut haften, andererseits aber nicht mit der Wundoberfläche verkleben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch selbstklebende, hydrophile Polyurethangelschäume, die erhältlich sind aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 15-62 Gew.-%, vorzugsweise 20-57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25-47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

(B) 85-38 Gew.-%, vorzugsweise 80-43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75-53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000

und

12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20

und

112,

c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für

die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen

sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_P) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I : F_P) - 1} + 7$$

gehorcht, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierendem Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigem Schäumungsmittel.

Es war auch Aufgabe der Erfindung, Hydrogelschäume zu entwickeln, die gegenüber dem Stand der Technik weniger

Absorber enthalten und eine zusätzliche Entklebungsschicht grundsätzlich nicht benötigen und zur Behandlung tiefer Wunden geeignet sind.

Das Schaumgel soll Selbstklebeeigenschaften haben, indem es gut auf sich selbst haften kann, so daß es der Wund- oder Körperhöhle gut angepaßt werden kann, andererseits aber nicht mit der Wundoberfläche verkleben. Zudem soll es sehr schnell große Mengen an Flüssigkeit binden können, welche sogar unter Druck nur zu einem geringen Teil wieder abgegeben werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch hydrophile Polyurethangelschäume, die erhältlich sind aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 35-62 Gew.-%, vorzugsweise 42-60 Gew.-%, besonders bevorzugt 49-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

(B) 65-38 Gew.-%, vorzugsweise 58-40 Gew.-%, besonders bevorzugt 51-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000

und

12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20

und

112,

- c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für

die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen

sowie gegebenenfalls

- d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_P) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

gehört, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen

Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierendem Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigem Schäumungsmittel.

Es war weiterhin Aufgabe der Erfindung, Wundverbände wie Wundpflaster und Heftpflaster mit Hydrogelschäumen für die Wundversorgung zu entwickeln, die gegenüber dem Stand der Technik weniger Absorber enthalten, eine zusätzliche Entklebungsschicht grundsätzlich nicht benötigen sowie eine höhere Eigenschaftsflexibilität bezüglich des Kleb- und Saugverhaltens aufweisen. Je nach Anwendungsgebiet sollte das geschäumte Material unterschiedliche Selbstklebeeigenschaften besitzen, z.B. um auf die Erfordernisse unterschiedlich empfindlicher Hauttypen besser eingehen zu können. Eine Haftung auf der feuchten Wundoberfläche soll nicht stattfinden. Ein weiteres Ziel ist, unterschiedliches Saugverhalten einstellen zu können, um damit auf spezielle Anforderungen spezifischer Wundtypen besser eingehen zu können. Die aufgesaugte Flüssigkeit soll auch unter leichtem Druck in der Wundauflage gehalten werden. Die Flüssigkeit soll zusätzlich möglichst senkrecht zur Wundfläche angesaugt und nicht in der Fläche verteilt werden, um z.B. Mazerationen an empfindlichen Wundrändern zu vermeiden. Weiterhin soll vor allem bei dünnen Schaumschichten die hohe Flexibilität der selbstklebenden Schäume genutzt werden, um auch den Sitz in Problemzonen zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Wundverbände, die eine Polyurethanfolie als Träger und darauf aufgebrachte

hydrophile Polyurethangelschäume umfassen, die erhältlich sind aus

1. einem Polyurethangel, welches

- (A) 25-62 Gew.-%, vorzugsweise 30-60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und
- (B) 75-38 Gew.-%, vorzugsweise 70-40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls
- (C) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von
 - a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
 - b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,
 - c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern

für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_P) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

gehorcht, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigen Schäumungsmittel.

Der Polyurethangelschaum dient als Wundauflage. Wundverbände gemäß der Erfindung sind auch Wundpflaster und Heftpflaster.

Die erfindungsgemäßen Polyurethangele können aus den an sich aus der Polyurethanchemie bekannten Ausgangsverbindungen nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie z.B. in DE-OS 31 03 499, DE-OS

31 03 500 und EP 147 588 beschrieben werden. Wesentlich ist jedoch, daß bei der Auswahl der gebildenden Komponenten die oben definierten Bedingungen eingehalten werden, da sonst anstelle von selbsthaftenden Gelen klebfreie, elastische Gele erhalten werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polyhydroxylverbindungen sind Polyetherpolyole, wie sie in den oben genannten Deutschen Offenlegungsschriften ausführlich genannt sind.

Als Polyisocyanatkomponente sind sowohl (cyclo)aliphatische als auch aromatische Isocyanate geeignet. Bevorzugte (cyclo)aliphatische Polyisocyanate sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie dessen Biurete und Trimerisate bzw. hydrierte Diphenylmethandiisocyanat ("MDI")-Typen. Bevorzugte aromatischen Polyisocyanate sind solche, die durch Destillation erhalten werden, wie MDI-Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Isomeren oder 4,4'-MDI, sowie Toluylendiisocyanat ("TDI")-Typen. Die (cyclo)aliphatischen und die aromatischen Isocyanate können aufgrund von Modifizierungen, z.B. Biuretisierung, Trimerisierung oder Präpolymerisierung, auch höherfunktionelle Anteile beinhalten.

Die Diisocyanate können insbesondere z.B. aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate oder aber aus durch Präpolymerisierung mit Aminen, Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten modifizierten Produkten gewählt werden. Bevorzugt sind 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, oder aber aus durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildete modifizierte Produkte. Als sehr günstig hat sich beispielsweise durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan erwiesen.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Polyetherpolyole verwendet, die durch Anlagerung von Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid an übliche Startermoleküle erhältlich sind und wie sie z.B. in EP 147 588 beschrieben sind.

Bevorzugte Polyether-Polyole sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Sie wurden durch Anlagerung von Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid an die angegebenen Startermoleküle in an sich bekannter Weise hergestellt.

| Polyol Nr. | Propylen- oxid % | Ethylen- oxid % | Starter- molekül | OH- Zahl | OH- Funktio- nalität |
|---------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-------------|----------------------------|
| 1 | 80 | 20 | PET | 36 | 4 |
| 2 | 100 | - | Sorbit | 46 | 6 |
| 3 | 73 | 27 | Sorbit | 30 | 6 |
| 4 | 45 | 55 | TMP | 56 | 3 |
| 5 | 100 | - | PET | 72 | 4 |
| 6 | 100 | - | TMP | 56 | 3 |
| 7 | 90 | 10 | Sorbit | 83 | 6 |
| 8 | 100 | - | EDA | 61 | 4 |
| 9 | 83 | 17 | TMP | 35 | 3 |
| 10 | 100 | - | PET | 45 | 4 |

PET = Pentaerythrit

TMP = Trimethylolpropan

EDA = Ethylendiamin

Die Startermoleküle für die Polyetherpolyole sind z.B. Pentaerythrit, Sorbit, Trimethylolpropan oder Ethylendiamin.

Besonders vorteilhaft werden die Katalysatoren oder Beschleuniger gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Organischen Säuren, insbesondere
p-Toluolsulfonsäure,
n-Butylphosphorsäure
- Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere Zinnnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiacetat
- Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere

Eisenstearat

- Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methylenedianilin, Imidazole
- tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2 - 6 Kohlenstoffatome haben.

Erfindungsgemäß werden die Ausgangskomponenten so gewählt, daß im gebildenden Reaktionsgemisch die mittlere NCO-Funktionalität zwischen 2 und 4, die mittlere Polyol-Funktionalität zwischen 3 und 6 und die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 70, vorzugsweise zwischen 18 und 55, besonders bevorzugt zwischen 20 und 45, liegen.

Die Polyurethan-Gele können gegebenenfalls aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Füllstoffe und Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis, Metallpigmente, oberflächenaktive Substanzen oder flüssige Streckmittel wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150°C.

Als organische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Ceroxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikrohohlkugeln genannt.

An organischen Füllstoffen können z.B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern von 0,1 - 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie z.B. Polyester- oder Polyamidfasern, in Frage. Metallpulver, wie z.B. Eisen- oder Kupferpulver, können ebenfalls bei der Gelbildung mitverwendet werden. Um den erfindungsgemäßen Gelen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie z.B. Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Als oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Cellulosepulver, Aktivkohle, und Kieselsäurepräparate genannt.

Als flüssige Streckmittel können beispielsweise Ethylstearat, Laurinsäurehexylester, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat oder Dodecylsulfonsäureester verwendet werden.

Weiterhin können als flüssige Streckmittel auch höhermolekulare Polyole eingesetzt werden, deren Hydroxylgruppen verethert, verestert oder urethanisiert sind, sowie Paraffinöle und Silikonöle.

Der Gehalt an Füllstoffen und Streckmitteln in dem Gel kann vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, betragen.

Zur Modifizierung der Hafteigenschaften der Gele können gegebenenfalls Zusätze von polymeren Vinylverbindungen, Polyacrylaten und sonstigen in der Klebstoff-Technik üblichen Copolymeren bzw. auch Klebemittel auf

Naturstoffbasis bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gelmasse, zugegeben werden.

Die Füll- und Zusatzstoffe können auch aus den üblichen Substanzklassen gewählt werden. Insbesondere sind vorteilhaft Farbstoffe, Pigmente Lichtschutzmittel, Konservierungsmittel, Duftstoffe, antimikrobiell wirksame Substanzen, sonstige Wirkstoffe wie beispielsweise kühlend wirkende Substanzen (z.B. Menthol) oder solche, die die Durchblutung fördern oder ein Wärmegefühl erzeugen.

Bevorzugte Wasser absorbierende Materialien sind als Superabsorber bekannte Wasser absorbierende Salze von Polyacrylaten und deren Copolymeren, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze. Sie können unvernetzt oder vernetzt sein und sind auch als Handelsprodukte erhältlich. Insbesondere sind solche Produkte geeignet, wie sie in der DE-A-37 13 601 offenbart werden und auch Superabsorber der neuen Generation mit nur noch geringen Anteilen an austrockenbarem Wasser und hohem Quellvermögen unter Druck.

Bevorzugte Produkte sind schwach vernetzte Polymerisate auf der Basis Acrylsäure/Natriumacrylat. Solche Natriumpolyacrylate sind als Favor 922-SK (Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Deutschland) erhältlich.

Weitere Absorber, z.B. Carboxymethylcellulose und Karaya sind ebenfalls geeignet.

Hydrophile Polyurethangelschäume

Für die hydrophilen Polyurethangelschäume werden die im folgenden angegebenen Mengen und Maßnahmen bevorzugt.

Die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials kann bis zum 1,5-fachen der Gewichtsmenge der Polyhydroxyverbindung betragen. Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 100 bis 2 Gew.-%, vorteilhaft auch 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindung.

Das Wasser absorbierende Material liegt vorzugsweise in fein gemahlener Form vor, insbesondere wenn dünne Schaumschichten gewünscht werden. Die Teilchengröße der Wasser absorbierenden Materialien, d.h. der Durchmesser des überwiegenden Anteils der Teilchen dieses Materials liegt vorzugsweise unter 300 µm, bevorzugt unter 200 µm, insbesondere aber unter 100µm. Bevorzugt beträgt die Teilchengröße 1 bis 100 µm, insbesondere 1 bis 70 µm.

Als nichtwäßriges Schäumungsmittel können wasserfreie oder weitgehend wasserfreie, vorzugsweise inerte Gase oder niedrig siedende Lösungsmittel verwendet werden, die sich dann in den Polyurethangelschäumen in fein verteilter Form befinden. Es können auch Gemische dieser Schäumungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase, insbesondere aber Stickstoff. Eine zusätzliche Schäumung durch einen Wasserzusatz ist nicht erforderlich. Geeignete Lösungsmittel sind niedrigsiedende Lösungsmittel wie Ester, Ketone, Alkane und chlorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkylacetate wie Ethylacetat oder Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Methylenchlorid sowie die Treibgas-Ersatzstoffe.

Der Schäumungsgrad läßt sich durch die eingearbeiteten Mengen an Schäumungsmittel in weiten Grenzen variieren. So läßt sich die Dichte des Schaumes auf Werte von etwa 0,15

- 1,1 g/cm³ einstellen. Dieser Dichtebereich ist für die Wundbehandlung geeignet.

Vorzugsweise sind alle verwendeten Ausgangsstoffe wasserfrei oder weitgehend wasserfrei oder als großtechnische Produkte wasserarm. Geeignet sind aber auch wasserhaltige Stoffe, in denen das Wasser so gebunden ist, daß es nicht reagiert.

Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

| | | |
|--------|------|-------------------------------|
| 20 | - 95 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 1 | - 60 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 5 | - 60 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.0001 | - 10 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm³ ergibt.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

| | | |
|-------|------|-------------------------------|
| 50 | - 70 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 2 | - 25 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 5 | - 40 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.001 | - 1 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,3 bis 1,0 g/cm³ ergibt.

Vorteilhaft ist es, Gewichts-Verhältnisse von Polyhydroxylverbindung : Polyisocyanat von (5 - 35) : 1 zu wählen, insbesondere etwa (10 - 25) : 1. Die Topfzeit als Maß für die Verarbeitbarkeit dieser Massen liegt zwischen 0.5 und 30 Minuten.

Die eingesetzten Polyetherpolyole können beispielsweise Handelsprodukte sein wie Levagel VP SN 100 und als Diisocyanate haben sich Handelsprodukte wie Desmodur PF, Desmodur N 100, IPDI und Desmodur W als geeignet erwiesen (Handelsprodukte der Bayer AG).

Für die Beschleuniger, so das Dibutylzinndilaurat, ist Desmorapid Z/SN, für Zinn-II-ethylhexoat Desmorapid SO ein vorteilhaftes Handelsprodukt (Bayer AG).

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschäume, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethaneles
2. ein Wasser absorbierendes Material und
3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

vereinigt und miteinander mischt und schäumt, wobei Gase während des Vermischens eingebracht, insbesondere eingerührt oder eingeschlagen werden und eingebrachte Lösungsmittel durch Verdampfen in der Masse die Schäumung bewirken, wozu die Masse gegebenenfalls erwärmt wird.

Die Erwärmung erfolgt vorzugsweise in dem sich gegebenenfalls anschließenden Härtungsprozeß, insbesondere bei Temperaturen von 20° bis 140°C und Zeiten von 24 Stunden bis zu einigen Sekunden.

Die Herstellung der Gele kann insbesondere gemäß EP 147 588 auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann z.B. nach dem one-shot- oder dem Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot Verfahren werden alle Komponenten, d.h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, die Isocyanat-Polyadditionsreaktion beschleunigende Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll -und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylprepolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung und Schäumung der Einzelkomponenten und der

übrigen Komponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Das Schäumen mit einem nichtwäßrigen Schäumungsmittel vorzugsweise durch Einrühren oder Einschlagen von Luft ist an sich bekannt, bietet aber hier im speziellen besondere Vorteile:

Die erfindungsgemäßen, vorteilhaften Polyurethanegele können leicht zwischen gering und sehr stark klebend durch Variationen des Verhältnisses von NCO/OH gesteuert werden. Diese exakte Steuerung ist in einfacher Weise nur dann möglich, wenn im wesentlichen wasserfrei gearbeitet wird. Der Grund hierfür liegt in der extrem hohen Wasserabsorptionsfähigkeit der Superabsorber, da zugesetztes Wasser, das für den Schäumungsprozeß zur Verfügung stehen muß, in einer unkontrollierten Weise dem Prozeß entzogen werden kann und wird, so daß es ungleich schwieriger ist, die Produkteigenschaften gezielt einzustellen.

Das erfindungsgemäße Schaummaterial erfüllt alle gestellten Anforderungen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Gelschäume die Eigenschaft, daß sie im feuchten Wundmilieu klebende Eigenschaften vollständig verlieren. Außerdem ist es leicht möglich, unterschiedliches Ansaugverhalten zu steuern. Auf der unverletzten Haut zeigen die erfindungsgemäßen Schäume dagegen die erwünschten selbstklebenden Eigenschaften.

Insbesondere ist es möglich, die Hafteigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume durch das Verhältnis von Polyol zu Isocyanat zu steuern.

Insbesondere das Saugverhalten wird durch Schäumen und den Zusatz von wasserabsorbierenden Mitteln verbessert. Zusätzlich kann dadurch die Ansauggeschwindigkeit bei gleichbleibender Gesamtbindekapazität gesteuert werden. Beispielsweise erfolgt bei stärkerer Schäumung und/oder höherem Superabsorbergehalt eine schnellere Aufnahme von Wundsekreten.

Die Schäume können nach einer vorteilhaft etwa 0,5 - 30 Minuten messenden Topfzeit zu flächigen Gebilden ausgegossen oder ausgestrichen werden. Auf diese Weise sind Schaumdicken von 0,015 mm bis 15 cm problemlos erreichbar. Durch den Einsatz von fein gemahlenem Absorber sind beim Verstreichen dünne Masseaufträge bis zu 15 g / m² gut herstellbar. Es ist aber auch möglich und vorteilhaft, Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Hydrogelschäumen anzufertigen, welche nicht flächig, sondern ausgeprägt raumfüllend sind, beispielsweise durch übliche Gußverfahren.

Die entstehenden Schäume sind offenporige Schäume. Es ist also nicht notwendig, sie durch Schnittverfahren in solche umzuwandeln.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Hydrogelschäume nach an sich bekannten Verfahren auch auf flächige Träger, z.B. Gewebe, Gewirke, Vliese oder Folien aufgetragen werden. Die erhaltenen Produkte sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die in diesen erfindungsgemäßen selbsthaftenden Flächengebilden enthaltenen Trägermaterialien können unterschiedlichster Herkunft sein, d.h. Materialien auf Basis von natürlichen, halb- oder vollsynthetischen Rohstoffen sowie organischen oder anorganischen Ursprungs sind verwendbar. Beispielsweise lassen sich Kunststoff-

und Metallfolien, Matten, Vliese, Gewirke, Gestricke oder Gewebe aus organischem oder anorganischem Fasermaterial, Papier und Schaumstoff-Folien oder auch Kombinationen aus diesen Trägermaterialien einsetzen. Für die medizinische Anwendung bevorzugt sind luft- und feuchtigkeitsdurchlässige Flächengebilde, z.B. mikro- und makroporöse Kunststofffolien und Vliese, sowie elastische textile Trägermaterialien, insbesondere Stretchgewebe, und Mullbinden. Besonders bevorzugt werden Polyurethanfolien, insbesondere die nachstehend beschriebenen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung selbsthaftender Flächengebilde auf Basis von mit Polyurethan-Gelschäumen beschichteten Trägermaterialien; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die oben definierten Schäume oder zur Schaumgelbildung befähigten Reaktionsgemische auf die Oberfläche eines Trägermaterials aufbringt, z.B. nach Direktverfahren oder Umkehrverfahren durch Gießen oder Rakeln, wobei die Oberfläche mit dem gelbildenden Reaktionsgemisch gegebenenfalls nur teilweise bedeckt wird. Die Schichtdicke des Gelschaumes kann z.B. zwischen 0,015 mm und 150 mm, vorzugsweise zwischen 0,1 mm und 50 mm, besonders bevorzugt zwischen 0,1 mm und 6 mm, liegen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flächengebilde kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Arbeitsweise hängt von den vorgegebenen, mit einer Haftschrift zu versehenen Flächengebilden ab. Wenn man bereits zugeschnittene Trägermaterialien vorliegen hat, ist oftmals eine diskontinuierliche Arbeitsweise vorteilhaft. Die kontinuierliche Arbeitsweise empfiehlt sich bei der Beschichtung von Trägermaterialien, die in endloser Form, z.B. als Rollenware, vorliegen. Der Auftrag der Schaum-Haftschrift auf das Trägermaterial kann dabei direkt oder nach dem Umkehrverfahren erfolgen. Das

Reaktionsgemisch läßt sich bei den genannten Verfahren auch, bevor es durch die Reaktion erstarrt, rakeln.

Obwohl die Kohäsion der erfindungsgemäßen Schäume gut ist, kann eine Nachbehandlung der erfindungsgemäßen Schäume und Flächengebilde durch die Bestrahlung mit gamma-Strahlen, wodurch die Kohäsion in der Gelschicht verbessert wird, vorteilhaft sein.

Obwohl es, wie erwähnt, möglich ist, die Hafteigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume zu steuern, so daß die erhaltenen Schäume oder die damit beschichteten Träger gut selbstklebend sein können, können sie vorteilhaft auf einer der beiden oder auch beiden Großflächen mit einer üblichen Selbstklebemasse beschichtet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume oder der damit hergestellten selbsthaftenden Flächengebilde in der Medizin, z.B. zur Behandlung von Defektwunden bzw. zu deren Prophylaxe, insbesondere als Heftpflaster oder Wundverband oder Wundpflaster, Bandage oder Binde sowie als Schutz und Polstermaterial, insbesondere zur Prophylaxe.

Der fertige Schaum, vorzugsweise die vorabbeschriebenen flächigen Gebilde, vorteilhaft aber auch die mit Hydrogelschaum beschichteten Träger, können beispielsweise dazu dienen, Oberflächenwunden oder chirurgische Wunden zu versorgen.

Ein besonders vorteilhaftes Anwendungsgebiet ist die Versorgung tiefer Wunden. Insbesondere deshalb, weil die erfindungsgemäßen Schäume aufeinander haften können. Eine oder mehrere dünne Schaumschichten, die einzeln sehr bequem in geeignete Formen zu schneiden sind, können z.B.

modelliert und der Wunde angepaßt werden, ohne daß es weiterer Fixierungshilfsmittel bedürfte. Dadurch wird die gleiche Wirkung erzielt wie mit dicken Schaumschichten.

Die gute kohäsive Eigenschaft der erfindungsgemäßen Schäume läßt sie auch gut zur Verwendung auf kohäsiven Binden geeignet sein. Dazu werden sie z.B. auf elastische oder starre Träger-Materialien aufgetragen.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind, soweit nicht anders angegeben, alle Mengen und Prozentangaben auf das Gewicht und die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung bezogen.

Behandlung tiefer Wunden

Für die Polyurethangelschäume, die insbesondere zur Behandlung tiefer Wunden geeignet sind, werden die im folgenden angegebenen Mengen und Maßnahmen bevorzugt.

Die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials kann bis zum 1,5-fachen der Gewichtsmenge der Polyhydroxyverbindung betragen. Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 5 bis 67 Gew.-%, vorteilhaft auch 10 bis 52 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindung.

Das Wasser absorbierende Material liegt vorzugsweise in fein gemahlener Form vor. Die Teilchengröße der Wasser absorbierenden Materialien, d.h. der Durchmesser des überwiegenden Anteils der Teilchen dieses Materials liegt vorzugsweise unter 300 µm, bevorzugt unter 200 µm, insbesondere aber unter 100µm. Bevorzugt beträgt die Teilchengröße 10 bis 70 µm.

Als nichtwäBriges Schäumungsmittel können wasserfreie oder weitgehend wasserfreie, vorzugsweise inerte Gase oder niedrig siedende Lösungsmittel verwendet werden, die sich dann in den Polyurethangelschäumen in fein verteilter Form befinden. Es können auch Gemische dieser Schäumungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase, insbesondere aber Stickstoff. Eine zusätzliche Schäumung durch einen Wasserzusatz ist nicht erforderlich. Geeignete Lösungsmittel sind niedrigsiedende Lösungsmittel wie Ester, Ketone, Alkane und chlorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkylacetate wie Ethylacetat oder Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Methylenchlorid sowie die Treibgas-Ersatzstoffe.

Der Schäumungsgrad läßt sich durch die eingearbeiteten Mengen an Schäumungsmittel in weiten Grenzen variieren. So läßt sich die Dichte des Schaumes auf Werte von etwa 0,15 - 1,1 g/cm³ einstellen. Dieser Dichtebereich ist für die Wundbehandlung geeignet. Bevorzugt sind Dichten zwischen 0,30 und 0,65 g/cm³, insbesondere Dichten zwischen 0,45 und 0,6 g/cm³.

Zahlenwerte für die Schäumungsmittelmengen sind selbst in weiten Grenzen nicht sinnvoll anzugeben, da diese stets in direkter Abhängigkeit von der beispielsweise pro Minute ausgestoßenen Menge an zu schäumendem Material stehen, außerdem Dichteschwankungen des zu schäumenden Materials eingehen, sowie Löslichkeits- bzw. Ausgasungsphänomene in Abhängigkeit von den Rohstoffqualitäten produktionsbedingt möglich sind.

Daher ist grundsätzlich durch Ausprobieren die Dichte einzustellen, was bei geeigneter technischer Ausrüstung innerhalb von Minuten erfolgen kann und dem Fachmann keine Schwierigkeiten bereitet.

Je nach Qualität der eingesetzten Rohstoffe werden, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge an Polyhydroxylverbindungen vorzugsweise 4,7 - 6,9 Gew.-%, bevorzugt 5,0 - 6,4 Gew.-%, insbesondere aber 5,4 - 5,9 Gew.-% an Isocyanat als Vernetzer zugesetzt.

Der Gewichtsanteil an Polyhydroxylverbindung bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe kann zwischen 60 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 63 und 77 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 65 und 75 Gew.-% liegen.

Der Gewichtsanteil an Superabsorber bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe kann zwischen 20 und 40, bevorzugt zwischen 23 und 37 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 25 und 35 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise sind alle verwendeten Ausgangsstoffe wasserfrei oder weitgehend wasserfrei oder als großtechnische Produkte wasserarm. Geeignet sind aber auch wasserhaltige Stoffe, in denen das Wasser so gebunden ist, daß es nicht reagiert.

Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

- | | |
|--------|------------------------------------|
| 40 | - 95 Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 1 | - 20 Gew.-% Polyisocyanat |
| 1 | - 60 Gew.-% Superabsorber |
| 0.0001 | - 10 Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm³ ergibt, bevorzugt zwischen 0,3 bis 0,65 g/cm³, besonders bevorzugt zwischen 0,45 und 0,60 g/cm³.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

28

| | | |
|-------|------|-------------------------------|
| 55 | - 85 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 2 | - 10 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 20 | - 40 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.001 | - 1 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,45 bis 0,6 g/cm³ ergibt.

Vorteilhaft ist es, Gewichts-Verhältnisse von Polyhydroxylverbindung : Polyisocyanat von (10 - 35) : 1 zu wählen, insbesondere etwa (15 - 25) : 1. Die Topfzeit als Maß für die Verarbeitbarkeit dieser Massen liegt zwischen 0,5 und 30 Minuten.

Die eingesetzten Polyetherpolyole können beispielsweise Handelsprodukte sein wie Levagel VP SN 100 und als Diisocyanate haben sich Handelsprodukte wie Desmodur PF, Desmodur N 100, IPDI und Desmodur W als geeignet erwiesen (Handelsprodukte der Bayer AG).

Für die Beschleuniger, so das Dibutylzinndilaurat, ist Desmorapid Z/SN, für Zinn-II-ethylhexoat Desmorapid SO ein vorteilhaftes Handelsprodukt (Bayer AG).

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschäume, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethanegeles,
2. ein Wasser absorbierendes Material und
3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

vereinigt und miteinander mischt und schäumt, wobei Gase während des Vermischens eingebracht, insbesondere eingerührt oder eingeschlagen werden und eingebrachte Lösungsmittel durch Verdampfen in der Masse die Schäumung bewirken, wozu die Masse gegebenenfalls erwärmt wird.

Die Erwärmung erfolgt vorzugsweise in dem sich gegebenenfalls anschließenden Härtungsprozeß, insbesondere bei Temperaturen von 20° bis 140°C und Zeiten von 24 Stunden bis zu einigen Sekunden.

Die Herstellung der Gele kann insbesondere gemäß EP 147 588 auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann z.B. nach dem one-shot- oder dem Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot Verfahren werden alle Komponenten, d.h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, die Isocyanat-Polyadditionsreaktion beschleunigende Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem

Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylpolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung und Schäumung der Einzelkomponenten und der übrigen Komponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Das Schäumen mit einem nichtwäßrigen Schäumungsmittel vorzugsweise durch Einrühren oder Einschlagen von Luft oder Stickstoff ist an sich bekannt, bietet aber hier im speziellen besondere Vorteile:

Die erfindungsgemäßen, vorteilhaften Polyurethangelschäume können so leicht schwach auf Haut klebend und gut auf sich selbst haftend durch Variationen des Verhältnisses von Polyhydroxylverbindung zu Isocyanat eingestellt werden. Durch Erniedrigung der zugegebenen Isocyanatmenge, bezogen auf die Polyhydroxylverbindung, erhöht sich die Klebkraft und durch Erhöhung der zugegebenen Isocyanatmenge verringert sich die Klebkraft. Diese exakte Steuerung ist in einfacher Weise nur dann möglich, wenn im wesentlichen wasserfrei gearbeitet wird. Der Grund hierfür liegt in der extrem hohen Wasserabsorptionsfähigkeit der Superabsorber, da zugesetztes Wasser, das für den Schäumungsprozeß zur Verfügung stehen muß, in einer unkontrollierten Weise dem Prozeß entzogen werden kann und wird, so daß es ungleich

schwieriger ist, die Produkteigenschaften gezielt einzustellen.

Das erfindungsgemäße Schaummaterial erfüllt alle gestellten Anforderungen, und saugt Wundflüssigkeit schnell und sicher auf.

Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Gelschäume die Eigenschaft, daß sie im feuchten Wundmilieu klebende Eigenschaften gegenüber der Wundfläche vollständig verlieren. Außerdem zeigen sie ein schnelles Ansaugen bei hoher Aufnahmekapazität. Der Schaum ist dabei schwach klebend, haftet aber gut auf sich selbst, so daß der Schaum der Wunde oder der Körperöffnung entsprechend modelliert werden kann. Dabei kann die Modellierung reversibel sein und mehrfach umgestaltet werden, so daß das Material einer tiefen Wunde, Körperhöhle oder Körperöffnung ohne Probleme gut angepaßt werden kann. Dabei können auch mehrere Teile gestapelt, überlappend oder in anderer Form zusammengebracht werden und einer Wunde oder Öffnung gleich welcher Art, die größer ist als das einzelne Schaumprodukt, angepaßt werden. Sie lassen sich in einem Stück aus der Wundhöhle entfernen, da sie während der Anwendung miteinander verbunden bleiben.

Die Schäume können nach einer vorteilhaft etwa 0,5 - 30 Minuten messenden Topfzeit zu flächigen Gebilden ausgegossen oder ausgestrichen werden. Auf diese Weise sind Schaumdicken von 0,015 mm bis 15 cm problemlos erreichbar. Als vorteilhaft haben sich Schaumdicken von 2 bis 6 mm erwiesen. Es ist aber auch möglich und vorteilhaft, Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Hydrogelschäumen anzufertigen, welche nicht flächig, sondern ausgeprägt raumfüllend sind; beispielsweise durch übliche Gußverfahren.

Die entstehenden Schäume sind offenporige Schäume. Es ist also nicht notwendig, sie durch Schnittverfahren in solche umzuwandeln.

Obwohl die Kohäsion der erfindungsgemäßen Schäume gut ist, kann eine Nachbehandlung der erfindungsgemäßen Schäume und Flächengebilde durch die Bestrahlung mit gamma-Strahlen, wodurch die Kohäsion in der Gelschicht verbessert werden kann, vorteilhaft sein. Zudem besteht die Möglichkeit, durch eingeschäumte, vollständig bedeckte flächige Gebilde wie z.B. Vliese, Gewebe und Gewirke in elastischer oder nicht elastischer Form, die gute Stabilität der Schäume weiter zu erhöhen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume oder der damit hergestellten schwach klebenden und gut auf sich selbst haftenden Flächengebilde in der Medizin, z.B. zur Behandlung von tiefen Wunden, Defektwunden und Wundhöhlen. Auch ist ein Einsatz im zahnmedizinischen Bereich möglich, z.B. zum Binden von Speichel oder zum Trocknen oder Trockenhalten von Zahnhöhlen.

Besonders günstig ist die Versorgung tiefer Wunden deshalb, weil die erfindungsgemäßen Schäume aufeinander haften können. Eine oder mehrere dünne Schaumschichten, die einzeln sehr bequem in geeignete Formen zu schneiden sind, können z.B. modelliert und der Wunde angepaßt werden, ohne daß es weiterer Fixierungshilfsmittel bedürfte. Dadurch wird die gleiche Wirkung erzielt wie mit dicken Schaumschichten.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind, soweit nicht anders angegeben, alle Mengen und Prozentangaben auf das Gewicht und die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung bezogen.

Wundverbände

Für die Polyurethangelschäume, die insbesondere für Wundverbände geeignet sind, werden die im folgenden angegebenen Mengen und Maßnahmen bevorzugt.

Die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials kann z.B. bis zum 1,5-fachen der Gewichtsmenge der Polyhydroxyverbindung betragen. Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 2 bis 50 Gew.-%, vorteilhaft auch 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxyverbindung.

Das Wasser absorbierende Material liegt vorzugsweise in fein gemahlener Form vor, insbesondere wenn dünne Schaumschichten gewünscht werden. Die Teilchengröße der Wasser absorbierenden Materialien, d.h. der Durchmesser des überwiegenden Anteils der Teilchen dieses Materials liegt vorzugsweise unter 300 µm, bevorzugt unter 200 µm, besonders bevorzugt aber unter 100 µm, insbesondere unter 70 µm. Bevorzugt beträgt die Teilchengröße 1 bis 70 µm.

Als nichtwädriges Schäumungsmittel können wasserfreie oder weitgehend wasserfreie, vorzugsweise inerte Gase oder niedrig siedende Lösungsmittel verwendet werden, die sich dann in den Polyurethangelschäumen in fein verteilter Form befinden. Es können auch Gemische dieser Schäumungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase, insbesondere aber Stickstoff. Eine zusätzliche Schäumung durch einen Wasserzusatz ist nicht erforderlich. Geeignete Lösungsmittel sind niedrigsiedende Lösungsmittel wie Ester, Ketone, Alkane und chlorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkylacetate wie Ethylacetat oder Trichlorfluormethan,

Dichlordifluormethan, Methylenchlorid sowie die Treibgas-Ersatzstoffe.

Der Schäumungsgrad läßt sich durch die eingearbeiteten Mengen an Schäumungsmittel variieren. So läßt sich die Dichte des Schaumes auf Werte von etwa $0,15 - 1,1 \text{ g/cm}^3$ einstellen. Dieser Dichtebereich ist für die Wundbehandlung geeignet. Je nach Bedarf sind unterschiedliche Dichten einstellbar. So kann beispielsweise ein Schaum hergestellt werden, der sehr schnell wässrige Flüssigkeiten aufsaugt. Hierfür besonders geeignet sind Schaumdichten von $0,30$ bis $0,65 \text{ g/cm}^3$, insbesondere aber von $0,45$ bis $0,6 \text{ g/cm}^3$ (a).

Für ein Schaumprodukt mit hoher Absorptionskapazität aber nur mäßig schnellem Ansaugverhalten sind Schaumdichten von $0,6$ bis $0,9 \text{ g/cm}^3$, insbesondere aber von $0,65$ bis $0,8 \text{ g/cm}^3$ vorteilhaft (b).

Für Produkte mit langsamen Ansaugverhalten sind bei hoher Kapazität Dichten von $0,8$ bis $1,0 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von $0,85$ bis $0,95 \text{ g/cm}^3$ gut geeignet (c).

Vorzugsweise sind alle verwendeten Ausgangsstoffe wasserfrei oder weitgehend wasserfrei oder als großtechnische Produkte wasserarm. Geeignet sind aber auch wasserhaltige Stoffe, in denen das Wasser so gebunden ist, daß es nicht reagiert.

Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

| | | |
|--------|------|-------------------------------|
| 20 | - 95 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 1 | - 30 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 1 | - 60 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.0001 | - 10 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm³ ergibt, insbesondere den vorstehend angegebenen Dichten, je nachdem, welches Saugverhalten erwünscht ist.

Bevorzugt sind daher die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

| | | |
|-------|------|-------------------------------|
| 55 | - 85 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 2 | - 15 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 5 | - 40 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.001 | - 1 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer solchen Menge, daß

- (a) Dichten von 0,30 bis 0,65 g/cm³, insbesondere aber 0,45 bis 0,6 g/cm³
oder
- (b) Dichten von 0,6 bis 0,9 g/cm³, insbesondere aber 0,65 bis 0,8 g/cm³
oder
- (c) Dichten von 0,8 bis 1,0 g/cm³, insbesondere aber 0,85 bis 0,95 g/cm³ erhalten werden.

Diesen Dichtebereichen entsprechen die vorstehend unter (a) - (c) angegebenen Eigenschaften.

Zahlenwerte für die Schäumungsmittelmengen sind selbst in weiten Grenzen nicht sinnvoll anzuzeigen, da diese stets in direkter Abhängigkeit von der beispielweise pro Minute ausgestoßenen Menge an zu schäumendem Material stehen, außerdem Dichteschwankungen des zu schäumenden Materials eingehen, sowie Löslichkeits- bzw. Ausgasungsphänomene in Abhängigkeit von den Rohstoffqualitäten produktionsbedingt möglich sind.

Daher ist grundsätzlich durch Ausprobieren die Dichte einzustellen, was bei geeigneter technischer Ausrüstung innerhalb von Minuten erfolgen kann und dem Fachmann keine Schwierigkeiten bereitet.

Vorteilhaft ist es, Gewichts-Verhältnisse von Polyhydroxylverbindung : Polyisocyanat von (5 - 35) : 1 zu wählen, insbesondere etwa (10 - 25) : 1. Die Topfzeit als Maß für die Verarbeitbarkeit dieser Massen liegt zwischen 0,5 und 30 Minuten.

Die eingesetzten Polyetherpolyole können beispielsweise Handelsprodukte sein wie Levagel VP SN 100 und als Diisocyanate haben sich Handelsprodukte wie Desmodur PF, Desmodur N 100, IPDI und Desmodur W als geeignet erwiesen (Handelsprodukte der Bayer AG).

Für die Beschleuniger, so das Dibutylzinndilaurat, ist Desmorapid Z/SN, für Zinn-II-ethylhexoat Desmorapid SO ein vorteilhaftes Handelsprodukt (Bayer AG).

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschäume, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethanegeles,
2. ein Wasser absorbierendes Material und
3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

vereinigt und miteinander mischt und schäumt, wobei Gase während des Vermischens eingebracht, insbesondere eingerührt oder eingeschlagen werden und eingebrachte

Lösungsmittel durch Verdampfen in der Masse die Schäumung bewirken, wozu die Masse gegebenenfalls erwärmt wird.

Die Erwärmung erfolgt vorzugsweise in dem sich gegebenenfalls anschließenden Härtungsprozeß, insbesondere bei Temperaturen von 20° bis 140°C und Zeiten von 24 Stunden bis zu einigen Sekunden.

Die Herstellung der Gele kann insbesondere gemäß EP 147 588 auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann z.B. nach dem one-shot- oder dem Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot Verfahren werden alle Komponenten, d.h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, die Isocyanat-Polyadditionsreaktion beschleunigende Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten, der Katalysator und

zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylprepolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung und Schäumung der Einzelkomponenten und der übrigen Komponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Das Schäumen mit einem nichtwäßrigen Schäumungsmittel vorzugsweise durch Einrühren oder Einschlagen von Luft ist an sich bekannt, bietet aber hier im speziellen besondere Vorteile:

Die erfindungsgemäßen, vorteilhaften Polyurethangle können so leicht schwach klebend und gut auf sich selbst haftend bis hin zu sehr gut klebend durch Variationen des Verhältnisses von Polyhydroxylverbindung zur Isocyanat gesteuert werden. Durch Erniedrigung der zugegebenen Isocyanatmenge, bezogen auf die Polyhydroxylverbindung erhöht sich die Klebkraft und durch Erhöhung der zugegebenen Isocyanatmenge verringert sich die Klebkraft. Diese exakte Steuerung ist in einfacher Weise nur dann möglich, wenn im wesentlichen wasserfrei gearbeitet wird. Der Grund hierfür liegt in der extrem hohen Wasserabsorptionsfähigkeit der Superabsorber, da zugesetztes Wasser, das für den Schäumungsprozeß zur Verfügung stehen muß, in einer unkontrollierten Weise dem Prozeß entzogen werden kann und wird, so daß es ungleich schwieriger ist, die Produkteigenschaften gezielt einzustellen.

Die erfindungsgemäßen Wundverbände mit dem erfindungsgemäßen Schaummaterial erfüllen alle gestellten Anforderungen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Gelschäume die Eigenschaft, daß sie im feuchten Wundmilieu klebende Eigenschaften vollständig verlieren. Außerdem ist es leicht möglich, ein schnelles, mittleres oder langsames Ansaugen bei hoher Aufnahmekapazität zu erhalten. Der Schaum ist dabei schwach oder stark selbstklebend, so daß er gut unterschiedlichen Hauttypen angepaßt werden kann. Sehr wichtig ist, daß das aufgesaugte Material praktisch nicht in der Fläche der Wundauflage verteilt wird.

Die Schäume können nach einer vorteilhaft etwa 0,5 - 30 Minuten messenden Topfzeit zu flächigen Gebilden ausgegossen oder ausgestrichen werden. Auf diese Weise sind Schaumdicken von 0,015 mm bis 15 cm problemlos erreichbar. Die Stärke des Materials ist wiederum abhängig vom Einsatzzweck: soll pro Flächeneinheit viel Flüssigkeit aufgenommen werden, so wird ein entsprechend dickes Schaummaterial gestrichen. Ist nur ein geringfügiges Flüssigkeitsvolumen pro Flächeneinheit zu versorgen sind auch sehr dünne Schichten ausreichend. Der Freiheitsgrad "Dicke" ist erforderlich, da die aufgenommene Flüssigkeit im wesentlichen senkrecht zur Wundoberfläche aufgesaugt wird und nicht in der Fläche verteilt wird. Durch den Einsatz von fein gemahlenem Absorber sind beim Verstreichen dünne Masseaufträge bis zu $10 \text{ g} / \text{m}^2$ gut herstellbar. Es ist aber auch möglich und vorteilhaft, Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Hydrogelschäumen anzufertigen, welche nicht flächig, sondern ausgeprägt raumfüllend sind, beispielsweise durch übliche Gußverfahren.

Die entstehenden Schäume sind offenporige Schäume. Es ist also nicht notwendig, sie durch Schnittverfahren in solche umzuwandeln.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Hydrogelschäume nach an sich bekannten Verfahren auf den flächigen Träger aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Seite des Trägers mit einer erfindungsgemäßen Polyurethangelschaumschicht versehen.

Erfindungsgemäß lassen sich als Träger Polyurethanfolien einsetzen, da hierbei die hohe Flexibilität der Polyurethanhydrogelschäume durch das flexible Trägermaterial nicht behindert wird und somit auch im Gelenkbereich gut haftet. Solche Polyurethanfolien sind bekannt und im Handel erhältlich.

Sehr vorteilhaft kommen durch die offenporige Schaumstruktur auch Wasserdampfdurchlässigkeiten und Luftdurchlässigkeiten der eingesetzten Trägermaterialien zum Tragen, die die an sich gegebenen Durchlässigkeiten für Wasserdampf und Luft der Polyurethanhydrogele erhalten, so daß auch die Durchlässigkeit des reinen Trägers erreicht wird. Auch hier ist daher durch Variation z.B. der Foliendicke und -art eine gezielte Steuerung dieser Eigenschaften möglich.

Die erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume haben Selbstklebeeigenschaften, insbesondere auf Haut. Sehr stark klebende Schaumgele kleben angenehm auf der Haut und lassen sich schmerzfrei von normaler Haut abziehen.

Für extrem empfindliche Haut sind hingegen schwach klebende Schäume herstellbar, die ein ausreichendes Haftvermögen besitzen, so daß sie haften und leicht fixiert werden können. Hautschäden auch bei extrem empfindlicher Haut werden dabei nicht beobachtet.

Die erfindungsgemäßen Folien können eine hohe Flexibilität aufweisen, da das Schaumgel diese Eigenschaften auch besitzt. Außerdem wird die gute Hautverträglichkeit der Klebegele genutzt. Besonders vorteilhaft werden mikroporöse Polyurethanfolien eingesetzt, da diese Folien besondere Eigenschaften besitzen. Diese Folien sind vorzugsweise keimdicht. Ihre Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit ist variabel. So zeigt z.B. eine Polyurethanfolie mit einer Stärke von etwa 35 μm eine Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit von $3500\text{g/m}^2/24$ Stunden. Die Wasserdampfdurchlässigkeit einer 25 μm starken Folie beträgt $6500\text{g/m}^2/24$ Stunden. Eine 50 μm starke Folie weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit von $2100\text{g/m}^2/24$ Stunden auf. Diese Folientypen sind zudem alle hochflexibel, so daß die hohe Flexibilität der Gelschaummassen gut zur Geltung kommt.

Ein bevorzugter Wundverband gemäß der Erfindung umfaßt eine Polyurethanfolie, die mit einer erfindungsgemäßen Polyurethangelschaum-Schicht versehen ist. Die Dicke dieser Schaumgelschicht kann 0,1 - 10 mm betragen, vorzugsweise jedoch 0,5 - 6 mm und besonders bevorzugt 2 - 4 mm und kann so mit der gewünschten Kapazität abgestimmt werden. Die Schaumdichte kann 0,25 bis 0,7 g/cm^3 betragen, bevorzugt 0,3 bis 0,65 g/cm^3 , insbesondere jedoch 0,45 bis 0,6 g/cm^3 . Die Flüssigkeitsaufnahme erfolgt sehr rasch. Innerhalb von 90 Minuten werden vorzugsweise 10 bis 60 g Wasser/g Schaumgel, besonders bevorzugt 15 bis 50 g Wasser/g Schaumgel, insbesondere aber 20 bis 40 g Wasser/g Schaumgel aufgenommen. Die Gesamtaufnahmekapazität beträgt vorzugsweise mindestens 20 g Wasser/g Schaumgel, insbesondere mindestens 30 g Wasser/g Schaumgel und besonders bevorzugt mindestens 40 g Wasser/g Schaumgel. Die Polyurethangelschaumschicht besitzt nur schwache oder sehr geringe Selbstklebeeigenschaften. So kann die Klebkraft bis 0,8 N/cm (gemessen auf Stahl) betragen, bevorzugt 0,06

bis 0,6 N/cm (Stahl) besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 N/cm (Stahl).

Je nach Qualität der eingesetzten Rohstoffe wird hier, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge an Polyhydroxylverbindungen vorzugsweise 4,7 - 6,9 Gew.-%, bevorzugt 5,0 - 6,4 Gew.-%, insbesondere aber 5,4 - 5,9 Gew.-% an Isocyanat als Vernetzer zugesetzt.

Der Gewichtsanteil an Polyhydroxylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 60 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 63 und 77 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 65 und 75 Gew.-% liegen.

Der Gewichtsanteil an Superabsorber, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 20 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 23 und 37 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 25 und 35 Gew.-% betragen.

Dieser Wundverband ist für sehr empfindliche Haut geeignet, wobei die Hautoberfläche in Teilbereichen zerstört sein kann und extrem viel Sekret absondert. Eine deutliche Verteilung der Sekrete über den Wundrand oder Feuchtbereich hinaus findet nicht statt. Eine Fixierung kann beispielsweise zusätzlich mit nichtklebenden Fixierungshilfsmitteln erfolgen.

Besonders wichtig für die Anwendung ist, daß sich das Material in einem Stück entfernen läßt. Aufgrund seiner niedrigen Klebkraft findet es zudem auch bei stark geschädigter Haut ein ideales Einsatzgebiet.

Auch an stark behaarten Körperpartien ist das Material hervorragend einsetzbar, da es sich im wesentlichen ohne Ausreißen der Haare abziehen läßt und sich sogar nahezu

schmerzfrei entfernen läßt, da Haare beim Abziehen des Materials nur vorübergehend schwach mitgezogen werden.

Ein weiterer bevorzugter Wundverband gemäß der Erfindung umfaßt eine Polyurethanfolie die mit einer erfindungsgemäßen Polyurethangelschaum-Schicht versehen ist, deren Dicke 0,05 bis 3 mm betragen kann, bevorzugt 0,1 bis 2 mm beträgt, insbesondere jedoch 0,2 bis 1,5 mm beträgt. Die Schaumdichte kann 0,55 bis 0,9 g/cm³ betragen, bevorzugt 0,6 bis 0,85 g/cm³, insbesondere aber 0,65 bis 0,8 g/cm³. Die Flüssigkeitsaufnahme erfolgt ebenfalls rasch. Innerhalb von 90 Min. werden vorzugsweise 5 bis 50 g Wasser/g Schaumgel, besonders bevorzugt 7 bis 40 g Wasser/g Schaumgel und insbesondere 10 bis 30 g Wasser/g Schaumgel aufgenommen. Die Gesamtaufnahmekapazität beträgt vorzugsweise mindestens 15 g Wasser/g Gelschaum, insbesondere mindestens 25 g Wasser/g Schaumgel und besonders bevorzugt mindestens 40 g Wasser/g Schaumgel. Die Polyurethangelschaum-Schicht besitzt gute Selbstklebeeigenschaften. So kann die Klebkraft 0,3 bis 2,5 N/cm (gemessen auf Stahl) betragen, bevorzugt 0,5 bis 2 N/cm (Stahl) und besonders bevorzugt 0,6 bis 1,7 N/cm betragen. Trotz dieser auf Stahl gemessenen niedrigen Klebkraftwerte klebt das Material ausgezeichnet auf intakter Haut. Die hervorragenden, zusätzlichen Eigenschaften, die für den schwach klebenden Schaum aufgeführt waren, gelten auch für diese stärker klebende Schaumvariante.

Je nach Qualität der eingesetzten Rohstoffe werden hier, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge an Polyhydroxylverbindung vorzugsweise 4,4 - 6,4 Gew.-%, bevorzugt 4,6 - 6,1 Gew.-%, insbesondere aber 5,0 - 5,6 Gew.-% des Isocyanats zugesetzt.

Der Gewichtsanteil an Polyhydroxylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann

zwischen 60 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 63 und 77 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 65 und 75 Gew.-% liegen.

Der Gewichtsanteil an Superabsorber, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 20 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 23 und 37 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 25 und 35 Gew.-% betragen.

Der Wundverband haftet gut im Bereich der Gelenke, insbesondere der Hand, da er sehr flexibel ist.

Ein dritter bevorzugter Wundverband entspricht dem vorstehend beschriebenen, stärker selbstklebenden Verband, besitzt aber vorzugsweise eine Schaumgelschicht mit einer Dicke von 0,01 bis 1 mm, insbesondere 0,05 bis 0,7 mm und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 mm. Die übrigen Merkmale und Eigenschaften entsprechen den vorstehenden Angaben für den stärker selbstklebenden Verband. Der besonders dünne und flexible Wundverband dient dazu, das Verschmieren austretender Restmengen von Wundsekreten zu verhindern und er hat damit z.B. die Funktion einer Schutzabdeckung. Da diese Abdeckung wasserdicht ist, macht auch ein kurzzeitiger Kontakt mit Wasser keine Probleme.

Für die drei vorstehenden Wundverbände werden Polyurethanfolie mit Dicken von 10 - 100 µm bevorzugt.

Als erfindungsgemäße Träger des Polyurethanschaumgels sind wasserdichte, dabei aber wasserdampfdurchlässige, flexible Polyurethanfolien besonders bevorzugt. Dies gilt insbesondere für die vorstehend beschriebenen bevorzugten Wundverbände.

Derartige Folien können z.B. hergestellt sein aus Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen und/oder anderen

Polyolverbindungen mit einer Mindesfunktionalität von 2, die mit aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten in reiner oder präpolymerisierter Form und einer Mindestfunktionalität von 2 vernetzt sind.

Solche Folien haben vorzugsweise Dicken von 5 - 200 μm , bevorzugt 10 bis 100 μm , besonders bevorzugt 15 bis 70 μm . Die Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit betragen vorzugsweise 500 bis 10 000 $\text{g/m}^2/24\text{h}$, bevorzugt 700 bis 7000 $\text{g/m}^2/24\text{h}$, insbesondere aber 1000 bis 5000 $\text{g/m}^2/24\text{h}$.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der selbsthaftenden Flächengebilde auf Basis von mit Polyurethan-Gelschäumen beschichteten Trägern. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die oben definierten Schäume oder zur Schaumgelbildung befähigten Reaktionsgemische auf die Oberfläche eines Trägermaterials aufbringt, z.B. nach Direktverfahren oder Umkehrverfahren durch Gießen oder Rakeln, wobei die Oberfläche mit dem gelbildenden Reaktionsgemisch gegebenenfalls nur teilweise bedeckt wird. Die Schichtdicke des Gelschaumes kann z.B. 0,01 mm bis 150 mm betragen, je nachdem, - wie zuvor beschrieben - welche Saugkapazität pro Flächeneinheit erwünscht ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flächengebilde kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Arbeitsweise hängt von den vorgegebenen, mit einer Haftschrift zu versehenen Flächengebilden ab. Wenn man bereits zugeschnittene Trägermaterialien vorliegen hat, ist oftmals eine diskontinuierliche Arbeitsweise vorteilhaft. Die kontinuierliche Arbeitsweise empfiehlt sich bei der Beschichtung von Trägermaterialien, die in endloser Form, z.B. als Rollenware, vorliegen. Der Auftrag der Schaum-Haftschrift auf das Trägermaterial kann dabei direkt oder nach dem Umkehrverfahren erfolgen. Das Reaktionsgemisch

läßt sich bei den genannten Verfahren auch, bevor es durch die Reaktion erstarrt, rakeln.

Obwohl die Kohäsion der erfindungsgemäßen Schäume gut ist, kann eine Nachbehandlung der erfindungsgemäßen Schäume und Flächengebilde durch die Bestrahlung mit gamma-Strahlen, wodurch die Kohäsion in der Gelschicht verbessert werden kann, vorteilhaft sein.

Obwohl es, wie erwähnt, möglich ist, die Hafteigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume zu steuern, so daß die erhaltenen Schäume oder die damit beschichteten Träger gut selbstklebend sein können, können sie vorteilhaft auf einer der beiden oder auch beiden Großflächen mit einer üblichen Selbstklebemasse beschichtet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume oder der damit hergestellten selbsthaftenden Flächengebilde mit Trägern aus Polyurethanfolien als Wundverbände.

Sie können beispielsweise dazu dienen, Oberflächenwunden oder chirurgische Wunden zu versorgen. Außerdem sind sie als Blasenpflaster geeignet. Sie schützen durch ihre Polsterwirkung die intakte Hautblase, z.B. bei Verbrennungen, und decken die Wundfläche ab, wenn sich die Blase geöffnet hat.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind, soweit nicht anders angegeben, alle Mengen und Prozentangaben auf das Gewicht und die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung bezogen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne daß aber beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

47

Beispiele

Die folgenden Reaktionskomponenten werden in einem kommerziell verfügbaren Schaummischkopf mit kommerziell verfügbaren Dosiereinrichtungen zusammengeführt und in diesem innig vermischt. Dann wird die Masse auf ein silikonisiertes Papier gestrichen und mit einem weiteren silikonisierten Papier eingedeckt. Anschließend läßt man die Masse bei Raumtemperatur oder bei 80°C ausreagieren. Zur Untersuchung der Eigenschaften werden beide Trennpapiere entfernt.

Beispiel 1

| | |
|-------------------------------------|------------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 39 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.01 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 6.6 kg |
| Stickstoff | etwa 300 l |

Es resultiert ein schwach klebender, offenporiger Schaum mit $0,45 \text{ g/cm}^3$ Dichte. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 25 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen.

Beispiel 2

| | |
|-------------------------------------|------------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 39 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.01 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 6.6 kg |
| Stickstoff | etwa 270 l |

48

Es resultiert ein schwach klebender, offenporiger Schaum mit $0,55 \text{ g/cm}^3$ Dichte. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 10 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen.

Beispiel 3

| | |
|-------------------------------------|------------|
| Polyetherpolyol (Levigel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 54 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.08 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 6.6 kg |
| Stickstoff | etwa 300 l |

Es resultiert ein klebender, offenporiger Schaum mit einer Dichte von $0,53 \text{ g/cm}^3$. Das Material hat nach 90 Minuten 115 g Wasser pro Gramm Eigengewicht aufgenommen.

Die Produkte aller Beispiele können auch einseitig mit einer nicht oder nur schwer ablösbaren, flexiblen Folie aus Polyester kaschiert werden, wobei das Material dann etwa 40% seiner Quellfähigkeit (nach 90 Minuten) verliert.

Die Schichtdicke beträgt etwa 2 mm.

Werden in den vorstehenden Beispielen erfindungsgemäß statt Stickstoff andere Gase wie Luft oder Gasgemische oder Kohlendioxid verwendet, so erhält man gleiche Ergebnisse.

Mit den vorstehend beschriebenen Schäumen oder den schaumbeschichteten Trägern erhält man z.B. medizinisch anwendbare Materialien, insbesondere hervorragend saugfähige Wundpflaster und Wundverbände.

Beispiel 4

| | |
|---|---------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 39 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.01 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 6.6 kg |
| Stickstoff, so daß eine Dichte von 0,45 g / cm ³ erhalten wird. | |

Hierzu sind etwa 235 - 285 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein schwach klebender, auf sich selbst haftender, offenporiger Schaum. Das Material kann bei 3 mm Dicke in 90 Minuten etwa 70 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen.

Beispiel 5

| | |
|--|---------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 39 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.01 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 6.6 kg |
| Stickstoff, so daß eine Dichte von 0,5 g/cm ³ erhalten wird. | |

Hierzu sind etwa 200 - 250 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein schwach klebender, auf sich selbst haftender, offenporiger Schaum. Das Material kann nach 90

Minuten etwa 40 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen.

Beispiel 6

| | |
|--|---------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 39 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.03 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 5,7 kg |
| Stickstoff, so daß eine Dichte von 0,54 g/cm ³ erreicht wird. | |

Hierzu sind etwa 165-215 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein schwach klebender, gut auf sich selbst haftender offenporiger Schaum. Die Klebkraft auf Stahl wurde mit etwa 0,4 N/cm bestimmt. Die Wasseraufnahme nach 90 Min. beträgt etwa 85 g Wasser/g Probe. Die Schaumdicke beträgt ca. 5mm.

Werden in den vorstehenden Beispielen erfindungsgemäß statt Stickstoff andere Gase wie Luft oder Gasgemische oder Kohlendioxid verwendet, so erhält man gleiche Ergebnisse.

Mit den vorstehend beschriebenen Schäumen und den schaumbeschichteten Trägern erhält man ein hervorragend saugfähiges Schaummaterial, daß für die Aufnahme jeglicher Körperflüssigkeit geeignet ist. Die Produkte sind hervorragend zur Behandlung tiefer Wunden geeignet.

Die folgenden Reaktionskomponenten werden in einem kommerziell verfügbaren Schaummischkopf mit kommerziell

verfügbaren Dosiereinrichtungen zusammengeführt und in diesem innig vermischt. Dann wird die Masse auf ein silikonisiertes Papier gestrichen und mit einer Polyurethanfolie eingedeckt. Anschließend läßt man die Masse bei 80°C ausreagieren. Zur Untersuchung der Eigenschaften wird das Trennpapier entfernt.

Beispiel 7

| | |
|-------------------------------------|---------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 38 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.02 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 5.7 kg |

Stickstoff, so daß eine Dichte von $0,52 \text{ g/cm}^3$ erhalten wird. Hierzu sind etwa 180 - 230 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein schwach klebender, offenporiger Schaum. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 35 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen. Die Klebkraft auf Stahl beträgt etwa $0,3 \text{ N/cm}$. Die Schichtdicke beträgt ca. 3 mm. Die Flüssigkeit wird im wesentlichen vertikal angesaugt und praktisch nicht zur Seite abgeführt.

Der Schaum kann zusätzlich fixiert werden. Die Wasserdampfdurchlässigkeit beträgt ca. $1/3$ der ursprünglichen Wasserdampfdurchlässigkeit von rund $6500 \text{ g/m}^2/24\text{h}$ der Polyurethanfolie. Die Foliendicke beträgt etwa 25 μm . Die Folie ist im Handel erhältlich (Rexham PU 77).

Beispiel 8

| | |
|-------------------------------------|---------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK) | 38 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0.02 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 5.3 kg |

Stickstoff, so daß eine Dichte von $0,71 \text{ g/cm}^3$ erhalten wird. Hierzu sind etwa 80 - 130 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein auf Haut gut klebender, offenporiger Schaum. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 17 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen. Die Klebkraft auf Stahl beträgt um $1,1 \text{ N/cm}$. Die Schichtdicke beträgt ca. 0,75 mm.

Die Schichtdicke der Polyurethanfolie (Rexham PU 77) liegt bei etwa $25 \mu\text{m}$ und weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit von etwa $6500 \text{ g/m}^2/24\text{h}$ auf. Sie reduziert sich durch Aufbringen der Masse um etwa 60%.

Beispiel 9

| | |
|-------------------------------------|---------|
| Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100) | 100 kg |
| Superabsorber (Favor SAB 922 SK) | 38 kg |
| Dibutylzinndilaurat | 0,02 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF) | 5,3 kg |

Stickstoff, so daß eine Dichte von $0,66 \text{ g/cm}^3$ erhalten wird. Hierzu sind etwa 100 bis 150 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Man erhält einen sehr gut auf Haut klebenden Schaum. Die Klebkraft auf Stahl wird zu etwa 0,6 N/cm bestimmt. Die Wasseraufnahme beträgt ca. 13 g Wasser/g Probe. Es wurde eine Polyurethanfolie von 50 µm Dicke mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 2100 g/m²/24h verwendet (Rexham 911). Die Schichtdicke beträgt 0,2 mm.

Werden in den vorstehenden Beispielen erfindungsgemäß statt Stickstoff andere Gase wie Luft oder Gasgemische oder Kohlendioxid verwendet, so erhält man entsprechende Ergebnisse.

Mit den vorstehend beschriebenen Schäumen und den schaumbeschichteten Trägern erhält man hervorragend saugfähige Wundpflaster und Wundverbände.

Patentansprüche

11a

1. Selbstklebende, hydrophile Polyurethangelschäume, erhältlich aus

1. einem Polyurethangel, welches

- (A) 15-62 Gew.-%, vorzugsweise 20-57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25-47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

- (B) 85-38 Gew.-%, vorzugsweise 80-43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75-53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

- (C) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
 - b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und

12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,

- c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls
- d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen, wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_P) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

gehorcht, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt,

- 2. einem Wasser absorbierendem Material und
 - 3. einem im wesentlichen nichtwäßrigem Schäumungsmittel.
2. Polyurethangel Schaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel

(A) 20-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), des kovalent vernetzten Polyurethans und (B) 80-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen des flüssigen Dispersionsmittels enthält.

3. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, gedurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel (A) 25-47 Gew.-% des kovalent vernetzten Polyurethans und (B) 75-53 Gew.-% der Polyhydroxylverbindungen des flüssigen Dispersionsmittels enthält.
4. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen Polyetherpolyole sind.
5. Polyurethangelschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanate gewählt werden aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate, beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, und der durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten, modifizierten Produkte, beispielsweise des durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigten 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans.
6. Polyurethangelschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschleuniger gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus
 - Organischen Säuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, n-Butylphosphorsäure
 - Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere

Zinnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiacetat

- Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere Eisenstearat
- Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methyldianilin, Imidazole
- tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2 - 6 Kohlenstoffatome haben.

7. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Material ein Superabsorber ist.

8. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtwäßrigen Schäumungsmittel Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase sind.

9. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1, erhältlich aus

| | | |
|--------|------|-------------------------------|
| 20 | - 95 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 1 | - 60 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 5 | - 60 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.0001 | - 10 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm³ ergibt.

10. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1, erhältlich aus

| | | |
|-------|------|-------------------------------|
| 50 | - 70 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 2 | - 25 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 5 | - 40 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.001 | - 1 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,3 bis 1,0 g/cm³ ergibt.

11. Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschäume gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethaneleges
 2. ein Wasser absorbierendes Material und
 3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittelvereinigt und miteinander mischt und schäumt.
12. Selbsthaftende Flächengebilde bestehend aus einem flächigen Träger mit einem Auftrag aus einem Polyurethanschäumgel gemäß Anspruch 1.
13. Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Trägermaterial einen Polyurethanschäum oder ein zur Schaumbildung befähigtes Gemisch gemäß Anspruch 1 aufbringt.
14. Verwendung der Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1 oder der damit erhaltenen Flächengebilde in der Medizin, insbesondere als Heftpflaster, Wundpflaster, Wundverband, Bandage oder Binde, Schutzmaterial oder Polstermaterial.
15. Verwendung der Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1 oder der damit erhaltenen Flächengebilde zur Versorgung von Wunden.
16. Hydrophile Polyurethangelschäume, erhältlich aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 35-62 Gew.-%, vorzugsweise 42-60 Gew.-%, besonders bevorzugt 49-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

(B) 65-38 Gew.-%, vorzugsweise 58-40 Gew.-%, besonders bevorzugt 51-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,
- c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_P) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

gehört, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierendem Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigem Schäumungsmittel.

17. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel (A) 42-60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B),

des kovalent vernetzten, Polyurethans

und

61

(B) 58-40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B),

der Polyhydroxylverbindungen des flüssigen Dispersionsmittels enthält.

18. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel

(A) 49-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B),

des kovalent vernetzten Polyurethans

und

(B) 51-43 Gew.-% bezogen auf die Summe (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen als flüssiges Dispersionsmittels enthält.

19. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen Polyetherpolyole sind.

20. Polyurethangelschäume nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanate gewählt werden aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate, beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, und der durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten, modifizierten Produkte, beispielsweise des durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigten 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans.

21. Polyurethangelschäume nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschleuniger gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus
- Organischen Säuren, insbesondere
p-Toluolsulfonsäure,
n-Butylphosphorsäure
 - Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze
organischer und anorganischer Säuren, insbesondere
Zinnnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat,
Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und
Dibutylzinndiethylhexoat
 - Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere
Eisenstearat
 - Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin,
Methylendianilin, Imidazole
 - tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine,
wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2 - 6
Kohlenstoffatome haben.
22. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Material ein Superabsorber ist.
23. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtwäßrigen Schäumungsmittel Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase sind.
24. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 16, erhältlich aus
- | | | |
|--------|------|-------------------------------|
| 40 | - 95 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 1 | - 20 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 1 | - 60 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.0001 | - 10 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm³ ergibt.

25. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 16, erhältlich aus

| | | |
|-------|------|-------------------------------|
| 55 | - 85 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 2 | - 10 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 20 | - 40 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.001 | - 1 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,45 bis 0,6 g/cm³ ergibt.

26. Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschäume gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man
1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethangeles
 2. ein Wasser absorbierendes Material und
 3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel
- vereinigt und miteinander mischt und schäumt.
27. Verwendung der Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 16 zur Versorgung von tiefen Wunden oder Wundhöhlen.
28. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 24 bis 67 Gew.-% des Gewichts der Polyhydroxylverbindungen beträgt.
29. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanat-Gewichtsmenge 4,7

- 6,9 Gew.-% des Gewichts der Polyhydroxylverbindungen beträgt.

30. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Polyhydroxylverbindungen 60 - 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht beträgt.

31. Wundverbände, umfassend eine Polyurethanfolie als Träger und darauf aufgebrachte hydrophile Polyurethangelschäume, die erhältlich sind aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 25-62 Gew.-%, vorzugsweise 30-60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

(B) 75-38 Gew.-%, vorzugsweise 70-40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

- (C) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von
- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,
 - b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,
 - c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls
 - d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_P) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

gehorcht, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigen Schäumungsmittel.

32. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel

(A) 30-60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), des kovalent vernetzten Polyurethans

und

(B) 70-40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen als flüssiges Dispersionsmittel enthält.

33. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel

(A) 40-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe (A) und (B), des kovalent vernetzten Polyurethans

und

(B) 30-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen als flüssiges Dispersionsmittel enthält.

34. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen Polyetherpolyole sind.

35. Wundverband nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanate gewählt werden aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate, beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, und der durch

Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten, modifizierten Produkte, beispielsweise des durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigten 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans.

36. Wundverband nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschleuniger gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus

- Organischen Säuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, n-Butylphosphorsäure
- Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere Zinnnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiaethylhexoat
- Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere Eisenstearat
- Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methyldianilin, Imidazole
- tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2 - 6 Kohlenstoffatome haben.

37. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Material ein Superabsorber ist.

38. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtwäßrigen Schäumungsmittel Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase sind.

39. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch

gekennzeichnet, daß der Polyurethangelschaum erhältlich ist aus

| | | |
|--------|------|-------------------------------|
| 20 | - 95 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 1 | - 30 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 1 | - 60 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.0001 | - 10 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm³ ergibt.

40. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethangelschaum erhältlich ist aus

| | | |
|-------|------|-------------------------------|
| 55 | - 85 | Gew.-% Polyhydroxylverbindung |
| 2 | - 15 | Gew.-% Polyisocyanat |
| 5 | - 40 | Gew.-% Superabsorber |
| 0.001 | - 1 | Gew.-% Beschleuniger |

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,3 bis 1,0 g/cm³ ergibt, insbesondere Dichten von 0,30 bis 0,65 g/cm³, 0,6 bis 0,9 g/cm³ oder 0,8 bis 1,0 g/cm³.

41. Verfahren zur Herstellung der Wundverbände gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethangeles,
2. ein Wasser absorbierendes Material und
3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

vereinigt und miteinander mischt und schäumt und auf eine Polyurethanfolie aufträgt.

42. Verwendung der Wundverbände gemäß Anspruch 31 in der Medizin, insbesondere als Heftpflaster, Wundpflaster oder Blasenpflaster.
43. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 24 - 67 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindung, beträgt.
44. Wundverbände gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumdichte 0,3 bis 0,65 g/cm², 0,6 bis 0,9 g/cm³ oder 0,8 bis 1,0 g /cm³ beträgt.
45. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß
 - die Dicke der Schaumgelschicht 0,1 - 10 mm beträgt,
 - die Schaumdichte 0,25 bis 0,7 g/cm³ beträgt,
 - die Wasseraufnahme in 90 min 10 - 60 g Wasser / g Schaumgel beträgt,
 - die Gesamtaufnahmekapazität mindestens 20 g / Wasser/g Schaumgel beträgt und
 - die Klebkraft bis 0,8 N/cm (gemessen auf Stahl), beträgt.
46. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß
 - die Dicke der Schaumgelschicht 0,05 - 3 mm beträgt,
 - die Schaumdichte 0,55 bis 0,9 g/cm³ beträgt,
 - die Wasseraufnahme in 90 min 5 - 50 g Wasser / g Schaumgel beträgt,

- die Gesamtaufnahmekapazität mindestens 15 g Wasser / g Schaumgel beträgt und
- die Klebkraft bis 0,3- 2,5 N/cm (gemessen auf Stahl), beträgt.

47. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Dicke der Schaumgelschicht 0,01 - 1 mm beträgt,
- die Schaumdichte 0,55 bis 0,9 g/cm³ beträgt,
- die Wasseraufnahme in 90 min 5 - 50 g Wasser / g Schaumgel beträgt,
- die Gesamtaufnahmekapazität mindestens 15 g Wasser / g Schaumgel beträgt und
- die Klebkraft bis 0,3- 2,5 N/cm (gemessen auf Stahl), beträgt.

48. Wundverband gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß eine Seite einer Polyurethanfolie mit einer Schicht eines Polyurethangelschaumes versehen ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 93/02686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/08 A61L15/26 A61L15/60
A61L15/42 A61L25/00 C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G C08J A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X | WO, A, 92 17518 (BEIERSDORF) 15 October 1992 see claims 1-12 see page 9, paragraph 1 - paragraph 4 --- | 1-48 |
| A | EP, A, 0 163 150 (PERSONAL PRODUCTS CO.) 4 December 1985 see claims 1, 4-11 see page 1, line 6 - line 13 see page 4, line 17 - page 5, line 8 see page 6, line 18 - page 7, line 9 --- | 1 |
| A | EP, A, 0 190 814 (E.R. SQUIBB & SONS) 13 August 1986 see claims 1, 4, 9 see page 5, line 15 - page 6, line 20 see example 1 --- -/-- | 1 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 1993

Date of mailing of the international search report

18.12.93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02686

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP,A,0 057 839 (BAYER) 18 August 1982 cited in the application see claims 1-3,5,6,10 see page 8, line 13 - line 31 see page 32, line 4 - line 8 --- | 1 |
| A | EP,A,0 147 588 (BAYER) 10 July 1985 cited in the application see claims 1,9,10 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02686

| Parent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| WO-A-9217518 | 15-10-92 | DE-A- 4111098 AU-A- 1358292 | 08-10-92 02-11-92 |
| EP-A-0163150 | 04-12-85 | US-A- 4613543 AU-B- 576571 AU-A- 4175585 CA-A- 1265326 JP-A- 60249952 | 23-09-86 01-09-88 31-10-85 06-02-90 10-12-85 |
| EP-A-0190814 | 13-08-86 | US-A- 4773409 US-A- 4773408 CA-A- 1265746 DE-A- 3685227 JP-A- 61185270 | 27-09-88 27-09-88 13-02-90 17-06-92 18-08-86 |
| EP-A-0057839 | 18-08-82 | DE-A- 3103499 DE-A- 3103500 AU-B- 558611 AU-A- 7941682 CA-A- 1207486 JP-C- 1665739 JP-B- 3032579 JP-A- 57155251 US-A- 4404296 US-A- 4466936 | 26-08-82 12-08-82 05-02-87 12-08-82 08-07-86 19-05-92 13-05-91 25-09-82 13-09-83 21-08-84 |
| EP-A-0147588 | 10-07-85 | DE-A- 3341555 AU-B- 570744 AU-A- 3546684 CA-A- 1250190 JP-C- 1622491 JP-B- 2042394 JP-A- 60118783 KR-B- 9310440 US-A- 4661099 | 30-05-85 24-03-88 23-05-85 21-02-89 25-10-91 21-09-90 26-06-85 25-10-93 28-04-87 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02686

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/08 A61L15/26 A61L15/60
A61L15/42 A61L25/00 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C08G C08J A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P,X | WO,A,92 17518 (BEIERSDORF) 15. Oktober 1992 siehe Ansprüche 1-12 siehe Seite 9, Absatz 1 - Absatz 4 --- | 1-48 |
| A | EP,A,0 163 150 (PERSONAL PRODUCTS CO.) 4. Dezember 1985 siehe Ansprüche 1,4-11 siehe Seite 1, Zeile 6 - Zeile 13 siehe Seite 4, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 8 siehe Seite 6, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 9 --- | 1 |
| A | EP,A,0 190 814 (E.R. SQUIBB & SONS) 13. August 1986 siehe Ansprüche 1,4,9 siehe Seite 5, Zeile 15 - Seite 6, Zeile 20 siehe Beispiel 1 --- | 1 |
| | --- -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Dezember 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP. 93/02686

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | EP,A,0 057 839 (BAYER) 18. August 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,5,6,10 siehe Seite 8, Zeile 13 - Zeile 31 siehe Seite 32, Zeile 4 - Zeile 8 --- | 1 |
| A | EP,A,0 147 588 (BAYER) 10. Juli 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,9,10 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02686

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| WO-A-9217518 | 15-10-92 | DE-A- 4111098 AU-A- 1358292 | 08-10-92 02-11-92 |
| EP-A-0163150 | 04-12-85 | US-A- 4613543 AU-B- 576571 AU-A- 4175585 CA-A- 1265326 JP-A- 60249952 | 23-09-86 01-09-88 31-10-85 06-02-90 10-12-85 |
| EP-A-0190814 | 13-08-86 | US-A- 4773409 US-A- 4773408 CA-A- 1265746 DE-A- 3685227 JP-A- 61185270 | 27-09-88 27-09-88 13-02-90 17-06-92 18-08-86 |
| EP-A-0057839 | 18-08-82 | DE-A- 3103499 DE-A- 3103500 AU-B- 558611 AU-A- 7941682 CA-A- 1207486 JP-C- 1665739 JP-B- 3032579 JP-A- 57155251 US-A- 4404296 US-A- 4466936 | 26-08-82 12-08-82 05-02-87 12-08-82 08-07-86 19-05-92 13-05-91 25-09-82 13-09-83 21-08-84 |
| EP-A-0147588 | 10-07-85 | DE-A- 3341555 AU-B- 570744 AU-A- 3546684 CA-A- 1250190 JP-C- 1622491 JP-B- 2042394 JP-A- 60118783 KR-B- 9310440 US-A- 4661099 | 30-05-85 24-03-88 23-05-85 21-02-89 25-10-91 21-09-90 26-06-85 25-10-93 28-04-87 |